

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-069107

(43)Date of publication of application : 12.03.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/00
G08F 2/48
G03F 7/031
G03F 7/033
G03F 7/038

(21)Application number : 07-202549

(71)Applicant : SHELL INTERNATL RES MAATSCHAPPIJ BV

(22)Date of filing : 08.08.1995

(72)Inventor : MAYENEZ CATHERINE
MUYLDERMANS XAVIER

(30)Priority

Priority number : 94 94202298 Priority date : 10.08.1994 Priority country : EP

(54) FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE OBTAINABLE FROM PHOTODESETTING ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a photodesetting flexographic printing plate which is low in hardness and easily developable without using a photodesetting assistant which has toxicity and/or costly.

SOLUTION: This photodesetting printing plate is obtainable by exposing a photodesetting elastomer compsn. layer contg. at least (a) a block copolymer of a branch structure or radial structure contg. at least one of blocks selected from three poly(conjugate diene) blocks and poly(monovinyl arom.) block and having the formula [AB]_p[C]_qX [where, A is the blocks respectively mainly consisting of poly(monovinyl arom.); B and C are the blocks respectively mainly consisting of poly(conjugate diene); (p) and (q) are respectively integers of ≥ 1 ; the total thereof is in a range from 3 to 20; X denotes the residues of a multifunctional coupling agent] and (b) a specific photoinitiator, such as benzophenone, to UV rays.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3510393

[Date of registration] 09.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-69107

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 2			
C 0 8 F 2/48	MDN			
G 0 3 F 7/031				
7/033				
7/038				

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-202549	(71) 出願人	590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ベー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エ ル、カレル・フアン・ピュランドトラ ン・30
(22) 出願日	平成7年(1995)8月8日	(72) 発明者	カタリナ・マイエンネ ベルギー国、ペー-1348・オティグニー、 ルバン・ラーヌープ、アベニユ・ジャン・ モネ・1
(31) 優先権主張番号	9 4 2 0 2 2 9 8 . 9	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
(32) 優先日	1994年8月10日		
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性エラストマー組成物から得られるフレキシグラフ印刷プレート

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 硬度が低く、容易に現像し得る光硬化性フレキシグラフ印刷プレートを、毒性を有し且つ／又は高価な光硬化補助剤を用いずに製造する。

【解決手段】 光硬化性印刷プレートは、少なくとも、

(a) 少なくとも3つのポリ(共役ジエン)ブロックと、ポリ(モノビニル芳香族)ブロックから選択される少なくとも1つのブロックを含み、一般式 [A B]_p [C]_q X [式中、Aはそれぞれ主としてポリ(モノビニル芳香族)からなるブロック、B及びCはそれぞれ主としてポリ(共役ジエン)からなるブロック、p及びqはそれぞれ1以上の整数、その合計は3～20の範囲であり、Xは、多官能カップリング剤の残基を表す] を有する分枝構造又はラジアル構造のブロックコポリマー、及び (b) (1) 特定のベンゾフェノン等の光開始剤を含む光硬化性エラストマー組成物層を紫外線に暴露することにより得ることができる。

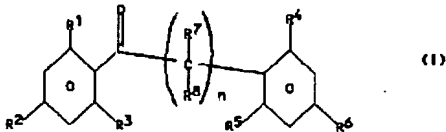
【特許請求の範囲】

【請求項1】 光硬化性エラストマー組成物層を紫外線に暴露することにより得ることが可能なフレキシグラフ印刷プレートであって、該光硬化性エラストマー組成物が、少なくとも、(a) 少なくとも3つのポリ(共役ジエン)ブロックと、ポリ(モノビニル芳香族)ブロックから選択される少なくとも1つのブロックとを含み、且つ分枝構造又はラジアル構造を有し、一般式[A B]_p

[C]_qX〔式中、Aはそれぞれ主としてポリ(モノビニル芳香族)からなるブロックを表し、B及びCはそれぞれ主としてポリ(共役ジエン)からなるブロックを表し、p及びqはそれぞれ1以上の整数を表し、その合計は3～20の範囲であり、Xは、多官能カップリング剤の残基を表す〕を有し、ブロックB及びCがポリ(ブタジエン)ブロックとして存在するなら、最初に存在するブタジエンの20%～75%が1, 2-重合しており、各ポリ(共役ジエン)ブロックは30, 000～150, 000の範囲の見かけ分子量を有し、ブロックB及びCは、総ブロックコポリマー重量の65～93重量%を占めるブロックコポリマー100重量部、並びに

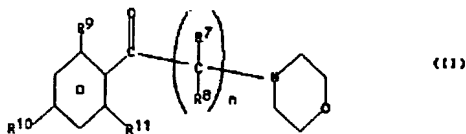
(b) (1) 一般式(1)：

【化1】



〔式中、R¹～R⁶は独立に、水素若しくは1～4個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチルを表し、R⁷及び／又はR⁸はR¹～R⁶と同義であるか、若しくはこれに加えて1～4個の炭素原子を有するアルコキシを表し、nは0、1若しくは2の値を有する〕を有し、場合によって少なくとも1種の第3級アミンと組み合わせたベンゾフェノン、(2) 一般式II：

【化2】



〔式中、R⁹、R¹⁰及びR¹¹はそれぞれ、水素、1～4個の炭素原子を有するアルキル又は1～4個の炭素原子を有するアルキルチオを表してよく、但し、置換基R⁹、R¹⁰及びR¹¹の中の少なくとも一つはアルキルチオを表す〕を有する化合物、及び(3) (1) 及び(2)の混合物からなる群から選択される少なくとも1種の光開始剤0. 1～5重量部を含む前記フレキシグラフ印刷プレート。

【請求項2】 光硬化性組成物の成分(a)が、純粋なポリ(スチレン)ブロック並びに純粋なポリ(ブタジエ

ン)及び／若しくはポリ(イソプレン)ブロック又は前記ブロックの組み合わせを含むマルチアームブロックコポリマーからなることを特徴とする請求項1に記載のフレキシグラフ印刷プレート。

【請求項3】 ブロックコポリマー成分(a)のpとqの合計が4～8の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載のフレキシグラフ印刷プレート。

【請求項4】 ブロックコポリマー成分(a)全体の1, 2-重合共役ジエンの含量が35～65%の範囲であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載のフレキシグラフ印刷プレート。

【請求項5】 光硬化性組成物の成分(a)の主としてポリ(モノビニル芳香族)からなるブロックが9, 000～17, 000の範囲の見かけ分子量を有していることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載のフレキシグラフ印刷プレート。

【請求項6】 成分(b)が2-メチルー1-[4-(メチルチオ)-フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1又は2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンからなることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載のフレキシグラフ印刷プレート。

【請求項7】 光硬化性組成物を透明な可撓性材料からなる層支持体の上に0. 01～6. 5mmの厚さの層として適用することを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載のフレキシグラフ印刷プレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】 本発明は、光硬化性エラストマー組成物、特に、少なくとも1種のポリ(モノビニル芳香族)ブロック及びポリ(共役ジエン)ブロック由来の少なくとも1種のブロックコポリマーと、少なくとも1種の光開始剤とからなる光硬化性エラストマー組成物から得られるフレキシグラフ印刷プレートに関する。

【0002】

【従来の技術】 フレキシプレートとも称される前記印刷プレートは、冷凍食品の袋、オレンジジュースのカートン、ポテトチップスの袋、箱及びエンベロープのような多様な製品の商業用印刷及び包装に特に有用である。

【0003】 印刷プレート及び他の放射線感受性製品を形成するためのものとして光硬化性ポリマー組成物は当該分野において周知である。

【0004】 フレキシグラフ印刷プレートの分野において、該プレートは一般に支持体と光硬化性組成物から作製された感光性層とからなる。

【0005】 該プレート上の付加層には、感光性表面を保護するスリップ及び剥離フィルムが含まれる。該プレートを加工する前に付加層を取り除き、感光性層を放射線に暴露して画像を形成する。次いで層の非暴露領域を現像液浴中で除去する。

【0006】フレキシグラフ印刷プレート製造用の光硬化性組成物の感光性層は、以下のような多岐にわたるタイプの文献にしばしば記載されている。このような文献には、独国特許出願第2138582号、第2223803号、第2364873号、第2610206号、第2631837号、第2720228号、第2815678号明細書、米国特許第2,760,863号、第2,948,611号、第3,024,180号、第3,674,486号、第3,798,035号及び第3,951,657号、第4,023,973号、第4,762,892号、並びに第5,250,389号明細書、欧州特許出願第0,219,795号、第0,422,488号、第0,467,135号、第0,553,662号明細書、並びに日本国特許出願第59142538号、第61098344号、第63161443号及び第63309568号明細書がある。

【0007】しかし、上記の文献に詳述されている光硬化性ポリマー組成物には、比較的硬度が低く、好ましくは有毒なエチレン性不飽和化合物を用いないか又は従来用いられなかったような極めて低い濃度でのみ用いるとともに、印刷業界において求められているような深いレリーフが得られ、これとともに、放射線への暴露時間が実用上許容可能な程度になるようにさらなる改良を施す必要があると考えられる。

【0008】さらに、そのような印刷プレート用光硬化性組成物の関連する物理特性の総合的な組み合わせにはなお改良の余地がある。

【0009】フレキシグラフ印刷プレートは、容易に現像し得る危険性の少ない感光性層を有することに加えて、印刷シリンダーに巻き付けるのに十分な可撓性、典型的な印刷工程の間に遭遇する苛酷な条件に耐えるに十分な強度、印刷工程の際のインク転写を容易にするに十分な柔軟性、及び画像の不鮮明さを回避するに十分な特定のインク溶媒に対する耐性を有していなければならない。一方、印刷プレートの感光性層が貯蔵中寸法が安定していることが重要である。印刷プレート製造用にこれまでに提案されたいくつかの組成物は、粘着性及びペースト状になるという点で、安定性が劣っていることが判明した。

【0010】これら全ての物理特性の好ましいバランスを達成することは困難であることが理解されよう。

【0011】例えば、欧州特許出願第0525206号明細書から導かれるように、光硬化性ポリマー組成物及び該組成物由来のフレキシグラフ印刷プレートの所望の特性の組み合わせを改良しようとする最近の試みは熱可塑性ブロックコポリマーの使用に向けられており、該コポリマーは、(1)少なくとも1種の主としてモノビニル置換芳香族炭化水素ポリマーからなるブロック及び少なくとも1種の主として共役ジエンポリマーからなるブロックからなり、該ブロックコポリマーのモノビニル置

換芳香族炭化水素の含量(A)が10~35重量%であり、該共役ジエンのビニル含量(V)が20~50%であり、(A)+(V)の合計が40%~70%の範囲であるブロックコポリマー、(2)エラストマー組成物の1~20重量%の、光硬化補助剤としてのエチレン性不飽和化合物、並びに(3)エラストマー組成物の0.1~3重量%の光開始剤からなっていた。

【0012】成分(2)としては、やはり毒性を有し且つ/又は高価な補助剤である、アクリレート、メタクリレート、マレイミド又はマレイン酸若しくはフマル酸のジエステルからなる群から選択される化合物が用いられた。

【0013】欧州特許出願第0543632号明細書からは、種々のアクリレート及び共役ジエンのランダムコポリマー、又は少なくとも1種のC₂-C₉-アルキルメタクリレート若しくはメタクリル酸ポリマーセグメント及び少なくとも1種の共役ジエンポリマーセグメントからなるトリブロックコポリマーを含む光硬化性ポリマー組成物、並びに該組成物からなるフレキシグラフ印刷プレートが公知となった

【0014】。

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、硬度が低く、好ましくは毒性を有し且つ/又は高価な光硬化補助剤を用いずに、容易に現像し得る光硬化性フレキシグラフ印刷プレートを提供することである。

【0015】特に、本発明は、硬度が比較的低く、好ましくは前記追加光硬化補助剤を用いずに得ることができる、可撓性であっても強靱且つ耐久力のある固体感光性層を製造することを目的とする。

【0016】さらに、画像のパターンの形に硬化すると、層が可撓性印刷プレートの場合、容易且つ鮮明にインクを転写するレリーフパターン層が得られる固体感光性層を製造することも本発明の目的である。

【0017】本発明は特に、光硬化性ブロックコポリマー含有組成物から、レリーフ型の製造中に光硬化性組成物の他の特性を劣化させることなく、硬度をより好適なものとしつつ、フレキシグラフ印刷プレートの通常の製造中の放射線暴露時間を短縮して、フレキシグラフ印刷プレートを作製することを目的とする。

【0018】特に、目標とするこれらの組成物は、吸収挙動を変化させることにより、現像段階の前に照射した画像の形状を認識するための、好ましい視覚認識システムを提供する必要がある。目標とするこれらの組成物は、通常用いられる追加の架橋モノマーを実質的に含まないか又は殆ど含まないのがより好ましい。

【0019】

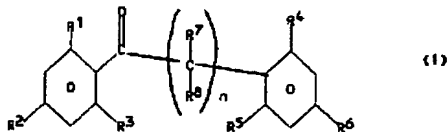
【課題を解決するための手段】驚くべきことには、研究及び実験を重ねた結果、目標とするそのようなフレキシグラフ印刷プレートが見いだされた。

【0020】従って、本発明の一つの態様は、光硬化性

エラストマー組成物を紫外線に暴露することにより得ることが可能なフレキシグラフ印刷プレートに関し、該光硬化性エラストマー組成物は、少なくとも、(a) 少なくとも3つのポリ(共役ジエン)ブロックと、ポリ(モノビニル芳香族)ブロックから選択される少なくとも1つのブロックとを含み、且つ分枝構造又はラジアル構造を有し、一般式[AB]_p[C]_qX〔式中、Aはそれぞれ主としてポリ(モノビニル芳香族)からなるブロックを表し、B及びCは主としてポリ(共役ジエン)、好ましくは主としてポリ(ブタジエン)からなるブロックを表し、p及びqはそれぞれ1以上の整数を表し、その合計は3～20の範囲、好ましくは4～8の範囲であり、Xは、多官能カップリング剤の残基を表す〕を有し、ブロックB及びCがポリ(ブタジエン)ブロックとして存在するなら、最初に存在するブタジエンの20%～75%が1, 2-重合しており、ポリ(共役ジエン)ブロックはそれぞれ、30, 000～150, 000の範囲の見かけ分子量を有し、ブロックB及びCは、総ブロックコポリマー重量の65～93重量%を占めるブロックコポリマー100重量部(pbw)、並びに(b) (1) 一般式(1)：

【0021】

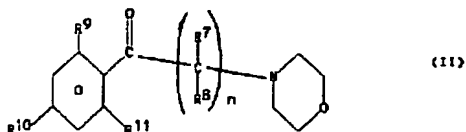
【化3】



【0022】〔式中、R¹～R⁶は独立に、水素又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチルを表し、R⁷及び／又はR⁸はR¹～R⁶と同義であるか、若しくはこれらに加えて1～4個の炭素原子を有するアルコキシを表し、nは0、1若しくは2の値を有する〕を有し、場合によって少なくとも1種の第3級アミンと組み合わせたベンゾフェノン、(2) 一般式II：

【0023】

【化4】



【0024】〔式中、R⁹、R¹⁰及びR¹¹はそれぞれ、水素、1～4個の炭素原子を有するアルキル又は1～4個の炭素原子を有するアルキルチオを表してよく、但し、置換基R⁹、R¹⁰及びR¹¹の中の少なくとも一つはアルキルチオを表す〕を有する化合物、及び(3)

(1) 及び(2)の混合物からなる群から選択される少なくとも1種の光開始剤0.1～5pbwを含む。

【0025】本明細書に用いられている「見かけ分子

量」という用語は、種々の分子量を有するポリ(スチレン)較正標準試料を用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した分子量を意味する。

【0026】ブロックコポリマー配置全体におけるブロックA及び／又はB及び／又はCはそれぞれ、同一又は異なるモノマーから構成されてよいことが理解されよう。場合によって、ブロックB及び／又はCは選択的に部分水素化されてもよく、総エチレン不飽和結合中の残りのエチレン不飽和結合は最初の不飽和結合の50～200%の範囲である。

【0027】本明細書を通して用いられている「主として」という用語は、それぞれのブロックが、主モノマーと微量モノマーから構成されていてよいことを意味し、微量モノマーは主モノマーと構造的に類似していても異なっていてよく、且つ前記ブロックのコモノマー総重量の10重量%まで、好ましくは5重量%までの量を占めてよい。

【0028】ブロックAの主成分であり且つブロックB及び／又はCの任意微量成分であるモノビニル芳香族モノマーは、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン又はその混合物から選択してよい。スチレンは最も好ましいモノマーである。

【0029】ブロックB及び／又はCの主成分として用いられる共役ジエンは、少量の2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン又はその混合物、及びスチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン又はその混合物と混合していてもよいブタジエン及び／又はイソプレンである。しかし、それぞれブロックB及び／又はCには、純粋な1, 3-ブタジエン又は純粋なイソプレンが最も好ましいモノマーである。

【0030】好ましい成分(a)としては、純粋なポリ(ブタジエン及び／又はイソプレン)ブロック、純粋なポリ(スチレン)ブロック又は前記ブロックの組み合わせを含むマルチアームブロックコポリマーが用いられる。

【0031】ブロックコポリマーの成分(a)のブロックB及びCがポリ(ブタジエン)の場合のブロックB及びCにおける1, 2-重合した共役ジエンの含量は、35～65%の範囲が好ましく、50～60%の範囲であればなお好ましい。主としてポリ(共役ジエン)からなるブロックのそれぞれの見かけ分子量は、40, 000～120, 000の範囲が好ましく、50, 000～90, 000の範囲であればなお好ましい。

【0032】主としてポリ(モノビニル芳香族)からなるブロックのそれぞれの見かけ分子量は、5, 000～50, 000の範囲、好ましくは7, 000～35, 0

00の範囲、より好ましくは9,000~17,000の範囲である。

【0033】非常に好ましい実施態様によれば、ブロックB及びCの重量平均分子量が実質的に同等であるラジアルブロックコポリマー $(AB)_p(C)_qX$ が用いられる。

【0034】上記に詳述した光硬化性組成物に用いられるブロックコポリマーは、例えば、PCT出願WO 93/24547号明細書、Polymer Preprints 26(1), 1985, 247~248ページ、欧州特許出願第0298667号及び同第0314256号明細書に開示されているようなそれ自体公知の方法によって製造し得る。

【0035】適当な多官能カップリング剤の例としては、 $SiCl_4$ 、BTMSE、GPTS、DEAP、TMS、 $Cl_3Si-(CH_2)_n-SiCl_3$ 例えばBTCSSE、 $(RO)_3Si-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ 例えばBTMSE、 $RCI_2Si-(CH)_n-SiCl_2R$ 、 $Cl_3-SiSi-Cl_3$ 、 $Cl_3Si-O-SiCl_3$ 、 $RCI_2Si-(CH_2)_n-SiCl_2-(CH_2)_m-SiCl_2R$ 、 $R-C(CH_2SiCl_3)_3$ 、 $C(CH_2-SiCl_3)_4$ などを挙げる事ができる。

【0036】光硬化性ポリマー組成物の成分(a)として用いられるラジアル又は分枝ブロックコポリマーは、カップリング前の初期に調製された構成成分を形成する微量のジブロック又はホモポリマーを含んでいることが理解されよう。

【0037】成分(b)の分類(1)の化合物として好適な化合物の例としては、ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンとの共融混合物[ESACURE TLT]、又は、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン[IRGACURE 651](ESACURE及びIRGACUREは商標である)がある。これらの化合物を、例えばUVECRYL 7100(UVECRYLは商標である)のような第3級アミンと組み合わせて用いてもよい。

【0038】成分(b)の分類(2)には、例えば、IRGACURE 907として市販されている2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1のような化合物が含まれる。

【0039】本発明の好ましい実施態様において、光開始剤は、(i)ベンゾフェノン若しくは2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(IRGACURE 651)、及び(ii)2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1(IRGACURE 907)、又はこれらの成分の一方若しくは両方と群(1)及び(2)の他の構成成分との混合物からなる群から選択される。

【0040】最も好ましいのは、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(IRGACURE 651)又は2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1(IRGACURE 907)を単一の光増感剤として用いることである。

【0041】光開始剤は、紫外線に暴露したときに十分な架橋を確実にを行うには、ブロックコポリマー100重量部当たり0.1~5重量部(phr)の量で存在する必要がある。光開始剤が0.5~2 phrの量で存在するのが好ましい。

【0042】本発明のブロックコポリマー組成物の架橋に用いられる紫外線は主として、200~500ナノメートル(nm)の範囲、好ましくは230~450 nmの範囲の波長において1つ以上のピークを示す出力スペクトルを有するものであれば、どのような紫外線源のものであってもよい。特に好適な紫外線源は、260~270 nm、320 nm及び360 nm(「H」電球)、350~390 nm(「D」電球)又は400~430 nm(「V」電球)の最大出力を有するFusion電球(Fusionは商標である)である。これらのFusion電球の組み合わせを用いてもよい。H電球及びD電球が特に有用であるが、D電球とH電球の組み合わせも好適に適用し得る。

【0043】紫外線への暴露はいずれの公知の方法で行ってもよい。適当な方法は、例えば、ホットメルトから得られた層又は溶媒コーティングにより得られた層状の試料を、光源とその下の感光性表面との間に置かれたネガを介して紫外線に暴露することである。必要なら、十分な硬化を得、はっきりコントラストのついた印刷画像を得るために、紫外線に対する暴露を1回以上繰り返す、例えば、紫外線源の下を試料層を繰り返し照射してもよい。

【0044】本発明の光硬化性、特に紫外線硬化性ブロックコポリマー組成物は、ホットメルト又は有機溶媒溶液として好適に適用し得る。

【0045】光硬化性ポリマー組成物は、上記に詳述した2種の主成分に加えて、1種以上の以下の任意成分を含んでいてよい：

(c)ブロックコポリマーの重量の0.1~3 phrの酸化防止剤/紫外線安定剤、(d)0~80 phrの可塑剤、(e)0~300 phrの有機溶媒。

【0046】可塑剤を用いる場合には、20~60 phrの量で用いる。

【0047】適当な溶媒の例としては、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン若しくはシクロペンタン、メチルエチルケトン、n-ヘキサン、イソペンタン、又はそれらの混合物が挙げられる。

【0048】大抵のフレキシグラフ印刷プレートを製造するには、ホットメルト組成物を用い、溶媒は全く使用

しないのが好ましいことが理解されよう。

【0049】本発明組成物の成分(c)としては、ブロックコポリマー配合物に一般に用いられているいずれの酸化防止剤を用いてもよい。

【0050】そのような酸化防止剤/安定剤の例としては、IRGANOX及びSUMILIZERという商標のもとに市販されているもの、例えば、IRGANOX 1010及びTNPPなどがある。

【0051】成分(d)が存在する場合には、ポリ(共役ジエン)ブロック用の可塑剤として、ナフテン系油及びパラフィン系油、又は低分子量ポリブチレン若しくはポリ(ブタジエン)ポリマーを好適に用いることが可能である。適当な可塑剤の例としては、SHELLFLEX 371及び451並びにTUFFLO 6204(ナフテン系油)、TUFFLO 6056(パラフィン系油)、並びに低分子量ポリブチレンであるHYVIS 200、NAPVIS 30及びNAPVIS D-10が挙げられる(SHELLFLEX、TUFFLO、HYVIS及びNAPVISは商標である)。

【0052】ポリ(共役ジエン)ブロック用の他の有用な可塑剤は、REGALREZ 1018、ONDINA 68又はONDINA G 33及びV-OIL 7047である(REGALREZ、ONDINA及びV-OILは商標である)。

【0053】ポリ(モノビニル芳香族)ブロック用に有用な可塑剤は、低分子量ポリスチレン($M_w < 300$)及びスチレン、 α -メチルスチレン及び他のビニル芳香族モノマーのコポリマー、例えば、ENDEX 160、KRISTALEX F85、KRISTALEX 5140、PICCOLASTIC A75から選択される(ENDEX、KRISTALEX及びPICCOLASTICは商標である)。

【0054】可塑剤として、ポリ(モノビニル芳香族)ブロックと相溶性の、エチレン性不飽和酸の反応性エステルを、少量用いることも可能である。

【0055】光硬化性ブロックコポリマー組成物を、ホットメルト組成物の形態又は有機溶媒溶液状で担体の上に塗布してもよい。

【0056】どちらのタイプの適用形態も本発明の態様を構成するものと理解されたい。本発明の他の態様は、塗布された組成物層を紫外線に暴露することにより得られるフレキシグラフ印刷プレートの形態の硬化組成物から構成される。

【0057】光硬化性組成物は所望の厚さの層として塗布し得る。

【0058】例えば、これらの組成物層は、支持体上に適切な層をなすように注がれた適当な溶媒溶液又はホットメルト組成物からなるものであってよい。他の方法としては、前記層は、ホットプレス、押出加工及びカレンダーリングによって製造し得る。

【0059】層の厚さは通常、最終用途に応じて異なっており、フレキシグラフ印刷プレートのような感光性記録要素用には、0.01~50mmの範囲、好ましくは1~6.5mmの範囲の厚さであってよい。

【0060】これらの感光性組成物用の層支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート製のフォイルのような弾性率が十分に高く寸法の安定な透明支持体材料として用いることが可能であり且つ洗浄溶液に対して耐性を有するいずれの可撓性材料を用いてもよい。

【0061】暴露及び洗浄前の貯蔵中に感光性表面を汚れやほこりによる汚染から保護することが望ましい。そのような保護は、光硬化性組成物の支持体とは反対の側に可撓性保護カバーシートをかぶせることにより行い得る。さらに、光硬化性組成物はときに粘性性になり得、そのような場合、カバーシートをかぶせる前に感光性層の表面に剥離フィルムをかぶせるのが望ましい。剥離フィルムは、光硬化性組成物の表面上に密着して置かれた薄い可撓性の現像用溶媒を分散し得る高分子フィルムからなっており、そのような剥離フィルムは当該分野において周知である。

【0062】本発明の光硬化性組成物からなる固体層又は表面を有する支持体を含む感光性製品、例えば、固体フレキシグラフ印刷プレートは、周知の方法で化学線に暴露して画像を形成することによって加工し得る。暴露は、連続的な硬化下面を形成するために透明な支持体層を介して行い、次いで光源と感光性上面との間に置かれたネガを介して行う。

【0063】暴露時間は、化学線の強度、プレートの厚さ及び印刷プレートのレリーフの所望の深さに応じて異なる。暴露時間は一般に1秒~20分の範囲が適当である。暴露及びネガの除去後、本明細書に記載のように、感光性表面の非暴露領域を洗浄溶液中で現像することが可能である。上記に詳述したブロックコポリマーを用いて作製した画像プレートを、場合によってメタノール、エタノール、イソプロパノール又はブタノールのような低級アルカノールと混合してもよい有機溶媒、例えば、ヘキサン又はメチルエチルケトンで洗浄してもよい。

【0064】光硬化性組成物及び該組成物を用いて作製した印刷プレートは、好ましい硬度及び以下に記載する他の関連する物理特性を特徴とする。

【0065】ショアーA硬度

ショアーA硬度は、高硬度値を有するポリマーがanaloxロール又は支持体に容易になじまずインク転写が不良である点でモジュラスに近似している。フレキシグラフ印刷に適用するには約35~70°の範囲の値が望ましいと思われる。

【0066】ここでは、レジリエンスはASTM D 2632-79で測定し、ショアーA硬度はASTM D 2240で測定した。

【0067】驚くべきことには、本発明の光硬化性組成物は、不飽和モノマーの不在下又は極く少量の不飽和モノマーの存在下に硬化して最終硬度に適合させることにより、所望の特性、特に比較的低い硬度を有する（可塑剤を用いなくても）フレキシグラフ印刷プレートを提供することが見いだされたことが理解されよう。

【0068】

【実施例】本発明を以下の実施例によりさらに説明するが、本発明の範囲はこれら特定の実施態様には限定され*

表1

ポリマー特性

ポリマー (A B) _r (C) _s	Aブロック 分子量 (GPC) (*1000)	A Bブロック 分子量 (GPC) (*1000)	平均 p	平均 q	A (重量%)	B及びC における ビニル含量 (%)
P 1	10.7	71	2	2	12.7	54
P 2	10.7	81	2	2	12.5	60.5
P 3	10.7	62	2	4	10	56
P 4	9.4	58	2	4	10	57
比較						
TR-1102	11	62	2	0	29	<5
P 5	12	125	1.4	0	17	40

【0071】*ポリスチレン較正に基づく見かけGPC分子量。

【0072】

配合：ポリマー+モノマー** 97 p

光開始剤：IRGACURE 651 2 p（実施例7を除く全ての実施例）

IRGACURE 907 2 p（実施例7） 30

酸化防止剤：IRGANOX 1010 1 p

**ポリマー/モノマー（マレイン酸ジエチル）ブレンド中ポリマーは100%、95%、90%又は70%。

※

*ない。

【0069】（A）表1に記載のスチレン及びブタジエンからなるブロックコポリマー（100重量部）、酸化防止剤IRGANOX 1010（1重量部）並びに光開始剤IRGACURE 651（2重量部）から光硬化性組成物を調製した。

【0070】

【表1】

※【0073】ブレンドはトルエン（100%）中で行った。

【0074】プレートは140℃、20バール、30分で加熱プレスにより製造した。

【0075】光硬化：楕円形の鏡（American ultraviolet co lamp 06C OF）を配置した（covered by a elliptic mirror）300W/インチの線形紫外線ランプの下を2.5m/分で数回通した。

【0076】

【表2】

表 2

結果：

実施例	ポリマー	硬化前の ショア A 硬度	厚さ (mm)	硬化時 通過数	硬化後の ショア A 硬度	ゲル含量 (%)	膨潤率
1	P1 (100%)	28	2.5	10	39	84	9.8
2	P2 (100%)	30	3.0	10	53	94	7.5
3	P3 (100%)	16	2.1	5	31	91	12.1
4	P3 (95%)	16	2.0	5	32	92	11.4
5	P3 (90%)	14	2.1	5	33	91	12.5
6	P4 (100%)	17	2.2	10	39	96	7.7
7	P2 (100%)	29	3.0	10	47	90	12
比較 8	TR-1102 (100%)	69	2.2	10	70	85	17.4
比較 9	P5 (100%)	50	2.1	10	62	91	8.9

【0077】ショア A 硬度は 3 秒後に測定する。

【0078】ゲル含量 (%) は、溶解前の対応試料に対する乾燥抽出ゲル（トルエン 100% に溶解した後）の重量比として表す。

* 【0079】膨潤率は、対応乾燥ゲル（真空下に一定重量になるまで乾燥した）に対する膨潤ゲル（トルエン 100% 中）の重量比として表す。

* 30

フロントページの続き

(72)発明者 サビエル・ムイルデルマン
ベルギー国、ペー-1348・オティグニー、
ルバン・ラーヌープ、アベニユ・ジャン・
モネ・1